

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157954

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl. ⁵ C 0 9 D 11/00	識別記号 P S Z	庁内整理番号 7415-4 J	F I	技術表示箇所
---	---------------	--------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数5(全 10 頁)

(21)出願番号	特願平5-207579	(71)出願人	390023674 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(22)出願日	平成5年(1993)8月23日	(72)発明者	アーサー・チャールズ・シヨー アメリカ合衆国ペンシルベニア州19331. コンコードビル、ビー・オー・ボックス 789
(31)優先権主張番号	9 3 5 0 4 9	(74)代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)
(32)優先日	1992年8月25日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改良された特性を有するインクジェット用インクの調製方法

(57)【要約】

【目的】 改良された特性を有する水性の顔料入りインクジェット用インクの調製方法の提供。

【構成】 (a)顔料とポリマー分散剤とを2-ロールゴムミリング装置に装填し;(b)ポリマー分散剤と顔料との分散体を得るためにミリングし;そして(c)この分散体を水性キャリア媒体中に分散する、の各工程から構成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 顔料とポリマー分散剤とを2-ロールミリング装置に装填し；

(b) 磨砕して顔料とポリマー分散剤との分散体を得；そして

(c) この顔料分散体を水性キャリア媒体中に分散させる工程からなる、改良された特性を有する水性の顔料入りインクジェット用インクの調製方法。

【請求項2】 溶剤または可塑剤が工程(a)で存在する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 ポリマー分散剤がホモポリマー、コポリマー、ブロックインターポリマー、分岐ポリマーおよびグラフトポリマーよりなる群から選ばれたものである、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 水性キャリア媒体が水もしくは水と少なくとも1種の水溶性有機溶媒との混合物である、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 請求項1の方法により作られた水性の顔料入りインクジェット用インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は水性のインクジェット用インクの調製方法に関し、さらに詳細には2-ロールゴム用ミリング装置を使用する水性のインクジェット用インクの調製方法に関するものである。

【0002】

【背景技術】インクジェットプリントは、デジタル信号に応じて紙または透明フィルムのような基体上に付着させるインクの小滴を作るノンインパクトな方法である。インクジェットプリンター、特に熱またはバブルジェットの液滴-需要型(drop-on-demand)プリンターは、オフィスまたは家庭用のパーソナルコンピューター用出力として広く応用されている。

【0003】熱インクジェットプリンターはプリント媒体に向けてインクの小滴を射出するために、それぞれに抵抗エレメントを収納している複数のノズルを用いている。ノズル開口は典型的には直径約40～60μmである。プリンターの適切な作動のために、インクジェット用のインクはこれらの小さな開口をふさいだりまたは目詰まりさせないことが肝要である。特に顔料入り(pigmented)インクジェット用インクでは顔料粒子はノズル中の射出オリフィスをつまらせないように充分小さなサイズであることが必要である。また小さな顔料粒子は保存中に沈降しにくいため好都合である。

【0004】顔料粒子は最初は集塊化または凝集状態である。従って、凝集と沈降とを防止するために顔料を分散させかつ安定化させることが必要である。この顔料分散性はまた、射出性、プリント特性、光学密度、などのようなインクジェットプリントの特徴のあるものに影響を及ぼす。

【0005】インクジェット用インクは種々の異なる分散法を使用して作られている。米国特許第5,026,427号は、顔料入りインクジェット用インクの調製に際して、液体ジェット相互作用室の使用を示している。米国特許第5,085,698号は、インクジェットプリンター用の水性の顔料入りインクの調製にメディアミル、ボールミル、磨砕機、または液体相互作用室の使用を示している。米国特許第4,597,794号はボールミル、ロールミル、高速ラインミル、ホモミキサー、サンドグライNDERなどによる顔料入りインクジェットインクの調製を示している。

【0006】T. C. Patton氏著の“Paint Flow and Pigment Dispersion”, John Wiley & Sons, 1979年刊の第386頁には種々の方法を用いて顔料を分散させることができることが述べられている。これらにはボールおよびペブルミル、高速ディスクインペラー、高速衝突ミル、3-ロールミル、高速ストーンおよびコロイドミル、サンドミル、およびバッチ磨砕機などが含まれる。

【0007】インク産業において用いられている“ロールミル”なる用語は3-ロールミル装置を言う。たとえば、Patton氏著の第388頁では：3-ロールミルはベヒクル中に顔料をすりつぶす(分散する)ため、コーティングおよびインク業界で用いられるロールミルの代表的のものである。4-ロールミルと5-ロールミルも製作されているが、インク調製を除いてこの3-ロールミル原則の拡大はペイント業界において支持されていない。

【0008】また、NylanとSunderland両氏著の“Modern Surface Coatings”, John Wiley & Sons, 1979年刊の第529頁を参照すると：ローラーミル(またロールミルとも呼ばれる)ペイントの磨砕の際もっとも普通に用いられているのは、5つまでのローラーをもつミルも利用されているけれども、3重ロールミルと単一ロールミルとである。

【0009】一方、2-ロールミルはゴムの混練、各種成分(例、酸化防止剤)中への配合、または異なるタイプのゴムを混合するためにゴム産業で広く用いられ(従って“2-ロールゴムミル”と呼ばれる)ている。このようなミルは1対の水平に配置され、隔置された平行のステンレススチールの円筒状ロールからなり、これは互に内側に向けて回転する。“ギャップ”として知られるロール間の距離は可変であり、同様に各ロールの温度と回転速度も独立的に変化する。

【0010】実験と研究を重ねた結果、本出願人は2-ロールミルを用いて作った分散体から調製した顔料入りインクジェット用インクは、3-ロールミルまたは“ロールミル”を含めたインクジェット用インクを調製するためこれまで用いられていた他の分散技術と比べて改良された諸特性をもつことを見出した。

【0011】

【発明の要点】本発明は：

(a) 顔料とポリマー分散剤を2-ロールミル装置に装填し；

(b) 磨砕してポリマー分散剤と顔料との分散体を得；そして

(c) この顔料分散体を水性キャリアー媒体中に分散させる

ことからなる、改良された特性を有する水性の顔料入りインクジェット用インクを調製するための方法を提供するものである。別の態様では、本発明は前記方法により作られた水性の顔料入りインクジェット用インクを包含する。

【0012】

【発明の具体的説明】水性の顔料入りインクジェット用インクは水性キャリアー媒体と顔料分散体とから構成される。ここで用いた「顔料分散体」なる用語は顔料とポリマー分散剤を意味している。「顔料」なる語は粒子状の形態である不溶性の着色材を意味している。

【0013】本発明の方法により作られたインクは著しく改善されたストレスライフ (stress life) を有することがわかった。これはインクが多数回の射出後も一定の落滴速度と落滴容積とを維持する能力の一つの目安である。ストレスライフの劣るインクは時間とともに落滴速度または容積の減少を示し、インクの光学的濃度の損失を生ずる。本発明の方法はまたより広範囲のピグメント対ポリマー比、いわゆる“P/B比”をもつインクの調製を可能にすることがわかり、インクジェット用インクの処方および製造上の融通性がより大きくなる。

【0014】〔顔料〕種々の有機および無機顔料が、単独または組合わせてインクジェット用インクの調製に好適であるとして従来知られており、これらは本発明の方法にも同様に使用することができる。どのような顔料入りインクジェット用インクについても、顔料粒子はインクを射出するため用いられるノズルのオリフィスをふさいだりまたは詰まらせたりしないように、十分に小さなものであるよう注意を払わねばならない。前記したように、小さな顔料粒子はまたインクの寿命を通じて重要である顔料分散体の安定性に影響をもっている。微少な粒子のブラウン運動は粒子の沈降防止を助ける。また最高の色強度のためにも小さな粒子の使用が望ましい。

【0015】有用な粒子サイズの範囲はほぼ0.005～15ミクロンである。好ましくは、顔料の粒子サイズは0.005～5ミクロンの範囲とすべきで、さらに好ましくは0.005～1ミクロンそして、もっとも好ましくは0.005～0.3ミクロンである。

【0016】選択された顔料は乾燥状または湿潤状で使用するができる。たとえば、顔料は通常水性媒体中で製造され、生成する顔料は水で湿ったプレスケーキとして得られる。好都合に選択することのできる、代表的な市販の乾燥顔料と水で湿ったプレスケーキは米国特許第

5,085,698号中に示されており、参照によりこの記載を本明細書中に組入れる。

【0017】金属または金属酸化物の微粒子も本発明の実施のため使用することができる。たとえば、金属および金属酸化物はインクジェット用の磁気インクの調製に好適である。シリカ、アルミナ、チタニアなどのような微粒子サイズの酸化物、および銅、鉄、スチール、アルミニウムおよび合金類のような微粉砕金属粒子などを適切な用途に応じて選択することができる。

10 【0018】有機顔料の場合、インクはほぼ30重量%までの顔料を含有することができるが、大部分の熱的インクジェットプリント用には、一般に全インク組成物のほぼ0.1～15重量%、好ましくは0.1～8重量%の範囲内である。無機顔料を選択する場合、インクは有機顔料を使用したインクよりも高い重量%の顔料を含む傾向があり、ほぼ75%になる場合もある。これは無機顔料が一般に有機顔料よりも比重が大きいからである。

20 【0019】〔ポリマー分散剤〕本発明の実施のために適したポリマー分散剤には、インクジェット用インクの調製に使用するのに適したものとして従来知られたアニオン性、カチオン性またはノニオンポリマーのいずれかが含まれる。このようなポリマーはホモポリマー、コポリマー、分枝ポリマーおよびグラフトポリマーなどであることができる。これらはランダムまたはブロックポリマーであってもよい。AB、BABおよびABCブロックインターポリマーが好ましいポリマー分散剤である。もっとも好ましいものは少なくともアルキルアクリルまたはメタクリル酸エステルおよびアミン-置換したアクリルまたはメタクリル酸エステルの各モノマーから誘導されたAB、BABおよびABCブロックインターポリマーである。

30 【0020】好ましいABおよびBABブロックインターポリマーとその調製方法とは、米国特許第5,085,698号中に示されており、これを参照により本明細書中に組入れる。ABCブロックインターポリマーとその調製方法は、1992年2月20日付願の米国特許出願第07/838,181号中に示されており、これを参照により本明細書中に組入れる。

40 【0021】ABCブロックインターポリマー中のBセグメントは、疎水性またはノニオン性ホモポリマーあるいは疎水性またはノニオン性ランダムインターポリマーであり、これは顔料と結びつく働きをする。Aブロックは親水性ホモポリマーまたは親水性ランダムインターポリマーあるいはそれらの塩であり、これは液体媒体により溶媒和化されそして立体的および/またはイオニックな機構により分散体を安定化させる働きをする。Cブロックは通常アルキル化ポリ(オキシエチレン)置換(メタ)アクリレートであり、インクジェット用インクのため一般的な有機水溶性補助溶剤と相溶性であり更に分

50

散体安定性を与えるものである。

【0022】Cブロックモノマーの好ましい構造は以下のものである：



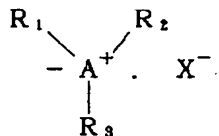
上記式中、Rは-Hまたは-CH₃であり；R₁はC_aH_{2a+1}（ただしaは1～4）であるかまたはR₁はフェニルであり；そして、nは1～20である。これらのモノマーの例をいくつか挙げれば、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチルグリコールメタクリレートおよびエトキシポリエチレングリコールメタクリレート（ポリオキシエチレンセグメントのMW=200）などである。

【0023】本発明の範囲内で有用なアニオン性ポリマーは、エチレン性の不飽和単位から作られ、かつモノマー上のアニオン性単位から誘導されそして一般式-CO₂Zまたは-SO₃Z（式中、Zは有機塩基の共役酸、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオンおよびテトラアルキルアンモニウムイオンから選ばれる）を有する少なくとも1つ、好ましくは3つ以上の懸垂イオン性基を有するバックボーンから構成される。懸垂イオン性基の数は、水性キャリア媒体中にアニオン性ポリマーを可溶性にするのに充分な数であるべきであり、ポリマーの分子量によって変化する。

【0024】有用なアニオン性ポリマーにはスチレンとマレイン酸およびそのモノエステルとのコポリマー、AブロックポリマーでAブロックがメチルメタクリレート（MMA）またはブチルメタクリレート（BMA）から作られたホモポリマーまたはコポリマーからなりそしてBブロックがメタクリル酸（MAA）から作られたホモポリマーまたはコポリマーからなるもの、を含んでいる。特に好ましいアニオン性ポリマーはBMA//BMA/MAA（5//2.5/5）、MMA//MMA/MAA（10//5/7.5）、およびBMA//MAA（10//10）のABブロックポリマーであり、ここで2本スラッシュは各ブロック間の区分を示し、1本スラッシュはランダムコポリマーを示し、そして数値は各モノマーの重合度を示している。

【0025】適当なカチオン性ポリマーはエチレン性の不飽和単位から作られ、かつモノマー上のカチオン性単位から誘導され、そして一般式

【化1】



（式中、AはN、PまたはSであり；R₁～R₃はそれぞれ独立してH、C₁～C₂₀のアルキルまたはアルキルエーテル、またはC₁～C₉のアリールまたはアルキルアリールであり、ただしAがSの場合R₃は存在しないもの

であり；そしてXはハライド、有機酸の共役塩基、および無機酸の共役塩基よりなる群から選ばれるアニオンである）を有する少なくとも1個、好ましくは3個より多い懸垂イオン性基を有するバックボーンから構成される。懸垂イオン性基の数は、水性キャリア媒体中にカチオン性ポリマーを可溶性とするに充分なものとすべきであり、ポリマーの分子量により変化する。

【0026】好ましいカチオン性ポリマーは、アルキルがメチルからブチルである、ジアルキルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）またはジブチルアミノエチルメタクリレート（DBMAEMA）のホモポリマーまたはコポリマーのリン酸塩、およびテトラ置換したアミノエチルメタクリレートのハロゲン化物塩で、このテトラ置換構造はジアルキルアミノエチルメタクリレートをベンジルクロライドのようなアルキル化剤と反応させることから誘導されたものである。もっとも好ましいカチオン性ポリマーは、メチルメタクリレート（MMA）とブチルメタクリレート

（BMA）のホモポリマーまたはコポリマーから作られたAブロックと、ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）またはジブチルアミノエチルメタクリレート（DBMAEMA）のホモポリマーまたはコポリマーから作成されたBブロックとによるABブロックポリマーである。MMA//MMA/DMAEMA（10//5/7.5およびBMA//BMA/DMAEMA（10//10）のブロックポリマーが特に好ましく、ここで2本スラッシュは各ブロック間の区分を示し、1本スラッシュはランダムコポリマーを示し、そして数値は各モノマーの重合度を示している。

【0027】前記のアニオン性およびカチオン性のポリマーは、当業者によく知られている多くの方法のうち任意の方法で作ることができる。イオン性基の遊離酸を含むモノマーはそのまま重合させ、ポリマー構造が形成された後該基をその塩に変換することが好ましい。このようなポリマーを形成する典型的な例にはフリーラジカル溶液、エマルジョン、サスペンション、バルク重合など（必要ならば、連鎖移動剤を使用する）、または段階重合法などが含まれる。グラフト形のはあらかじめ形成させたマクロモノマーの共重合によるか、または存在しているポリマーバックボーン上にグラフトすることにより作成することができる。

【0028】ABおよびBABブロックポリマーは、米国特許第4,508,880号中で述べられているようなアニオン性またはグループ転移重合のような、段階重合法により都合よく作られ、この記述を参照することにより本明細書中に組入れる。このようにして形成されたポリマーは適確に制御された分子量、ブロックサイズおよび非常にせまい分子量分布などをもつ。本発明の実施に際し選択されるブロックポリマーは20,000未満、好ましくは10,000未満の数平均分子量をもち、典型的には1,000～3,000の範囲内である。好ましいブロックポリマーは各AおよびBブロックについて、500～1500の範囲内の数平均分子量を有してい

る。

【0029】ホスホニウムおよびスルホニウム基を有するカチカン性ポリマーは、好ましくはハロゲン化コポリマー（例えば、2-ブロモエチルメタクリレート）をトリ置換ホスフィン（例えば、トリフェニルホスフィン）またはジ置換サルファイド（例えば、ジメチルサルファイド）と反応させることにより作られる。ポリマーの量と対イオンの選択はポリマーの所望の構造、分子量およびその他の特性などに依存し、またインク組成物の他の成分に依存する。ポリマー分散剤の塩は顔料が分散される前または後で作ることができる。ポリマーはイオン性及び非イオン性モノマーを含むことができる。

【0030】ポリマー分散剤はインク組成物の全重量を基準にほぼ0.1~30重量%の範囲、好ましくはほぼ0.1~8重量%の範囲内に存在する。ポリマーの量が多過ぎると、インクの色濃度が不適切となりまた所望のインク粘度を保持するのが困難となる。顔料粒子の分散安定性はポリマーの存在量が不十分であれば不利な影響を受ける。

【0031】〔水性キャリア媒体〕水性キャリア媒体は水（好ましくは脱イオン水）または水と少なくとも1種の水溶性有機溶剤の混合物からなる。水性キャリア媒体はインク的全重量を基準にほぼ65~99.5%、好ましくは80~95%の範囲内に存在する。水溶性有機溶剤の代表的な例は前出の米国特許第5,085,698号中に示されており、また当該技術では良く知られたものである。水と水溶性有機溶剤の適当な混合物の選定は特定の用途の要求、例えば所望の表面張力と粘度、インクの乾燥時間、およびインクをプリントする基体の種類などによって異なる。

【0032】少なくとも1つ、好ましくは2つのヒドロキシル基をもつ水溶性有機溶剤と脱イオン水との混合物が水性キャリア媒体として好ましい。水性キャリア媒体は普通約5%から約95%の水を含み、残部（つまり95~約5%）は水溶性有機溶剤である。好ましい割合は水性キャリア媒体の全重量を基準にほぼ60%から約95%の水である。

【0033】〔その他成分〕インクは当業者によく知られているその他の成分を含有することができる。たとえば、表面張力を変えると同時に浸透を最大にするため界面活性剤を用いることができる。しかしながら、これは顔料入りインクの顔料分散体を不安定化することもある。特定の界面活性剤の選定はまたプリントされる媒体の基体の種類によっても大いに異なる。当業者はプリントの際に使用される特定の基体のため適切な界面活性剤を選定できるものと期待される。水性インクでは、界面活性剤はインク的全重量を基準に0.01~5%、好ましくは0.2~2%の量で存在することができる。

【0034】微生物の成長を阻止するためインク組成物中に殺菌剤を用いることができる。Dowicides[®] (Dow Ch

emical)、Nuosept[®] (Huls America, Inc.)、Omidines[®] (Olin Corp.)、Nopocides[®] (Henkel Corp.) および Troysans[®] (Troy Chemical Corp.) などがそのような殺菌剤の実例である。これに加え、EDTAのような金属イオン封鎖剤を入れて重金属不純物の有害な作用を除くこともできる。湿潤剤、粘度調整剤およびその他のアクリルまたは非アクリル性のポリマーなどのようなその他の既知添加剤を加えてインク組成物の各種特性を改良することもできる。

【0035】〔分散法〕本発明による水性の顔料入りインクジェット用インクの製造方法は、(a) 顔料とポリマー分散剤を2-ロールミル装置に装填し；(b) 磨砕してポリマー分散剤と顔料の分散体を得；そして(c) この顔料分散体を水性キャリア媒体中に分散させる、の各工程からなる。顔料とポリマー分散剤とは2-ロールミルに別々に装填することもできるが、典型的には予め混合してからミルに加える。これは顔料を固体のポリマーと混合するか、または顔料をポリマー溶液と混合することにより行われる。

【0036】混合および磨砕プロセスを促進するために溶剤を添加することもできる。好ましくはこれらの溶剤は低沸点の溶剤（沸点150℃以下）である。この溶剤は、ミルに予備混合物を入れる以前または磨砕プロセスの間のいずれかに、蒸発させることにより除去できる。選択しうる代表的な低沸点溶剤にはi-プロパノール、エタノール、メタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエン、エチルアセテート、ブチルアセテート、および水などがある。好ましい溶剤はi-プロパノールとテトラヒドロフランである。用いられる低沸点溶剤の量は混合のプロセスによって異なる。これらの溶剤は顔料重量の0~10倍のレベルで使用することができ、一般に顔料重量の0.5~4倍で用いられる。

【0037】若干の高沸点溶剤（沸点150℃以上）または可塑剤を予備混合および磨砕中に存在させることもできる。これらの高沸点溶剤または可塑剤は磨砕プロセスで蒸発させることもでき、また顔料分散体中に残留させることもできる。選択しうる代表的な高沸点溶剤および可塑剤にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、グリセロール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレンカーボネート、およびn-メチル-2-ピロリド

ンがある。好ましい高沸点溶剤はジエチレングリコールである。

【0038】用いられる高沸点溶剤の種類と分量はポリマー組成物、P/B比、および磨砕温度などにより異なる。高沸点溶剤および可塑剤は、高いP/B比が望まれそして高い磨砕温度が用いられる場合、高いT_gを有するポリマー分散剤と一緒に用いるのが好都合である。これらは顔料重量の0～5倍のレベルで、好ましくは顔料重量の0～1倍で使用される。

【0039】P/B比は顔料の種類、顔料の表面特性、分散剤の効率、および分散体の組成などのようなファクターに依存する。P/B比は1/10から10/1の範囲であり、1/2から3/1までの比率が好ましい。顔料、分散剤および場合により溶剤を2-ロールミル装置に装填した後、各成分と一緒に磨砕して顔料とポリマー分散剤の均一な分散体を作る。典型的には2-ロールミルの一方のロールは他方のロールよりも低い温度に保持する。磨砕工程は室温(25℃)から250℃までの範囲の温度で行われる。好ましくは磨砕温度は25℃から150℃までの範囲である。

【0040】ロール間のギャップは磨砕工程中一定にしておくこともできるが、磨砕操作が行われるにつれギャップを変えることが好ましい。特定の磨砕操作のための特定のギャップの範囲は実験的に決定され、そしてミルに装填した材料の量、所望のP/B比および選択された分散剤および/または顔料の種類などによって変わる。一般に、5～30ミル(0.13～0.76mm)のギャップの範囲が適切である。均一な分散体を形成するのに要する時間は顔料の種類、P/B比、ポリマー組成および得られる分散体の所望の均一程度、などに依存する。磨砕時間は2分から2時間の範囲、典型的な磨砕時間は10分から30分までの間である。

【0041】〔インクの調製〕本発明のインク組成物は、他のインクジェット用インク組成物と同じようにして顔料分散体から調製される。一般に濃縮した形のインクを作るのが好ましく、次にこれを適当な液で薄めてインクジェットプリントシステムで用いるのに適した濃さにする。希釈により、インクを調整して特定の用途のための所望の粘度、色、色相、飽和濃度およびプリント域被覆性にする。

【0042】〔インクの特性〕噴射速度、液滴の分離距離、液滴サイズおよび流れ安定性などは、インクの表面張力と粘度により大きく影響される。インクジェットプリントシステムで使用するのに適した顔料入りインクジェット用インクは、20℃において約18ダイン/cm～約70ダイン/cmの範囲、さらに好ましくは約30ダイン/cm～約70ダイン/cmの範囲内の表面張力をもつべきである。許容し得る粘度は20～30cPより大ではなく、好ましくは20℃において約1.0cP～約10.0cPの範囲内である。

【0043】インクは広い範囲の射出条件、すなわち、熱的インクジェットプリント装置では駆動電圧とパルス幅、液滴需要型装置または連続型装置のいずれかについてはピエゾエレメントの駆動周波数、およびノズルの形状とサイズ、などと両立し得る物理的諸特性をもつよう配合されるのが好ましい。インクは長期間すぐれた貯蔵安定性をもち、かつインクジェット装置中で目詰りしない。紙、布、フィルム、などのような像記録材料へのインク定着は迅速かつ容易に行うことができる。プリントされたインク像は鮮明な色調、高い濃度、すぐれた耐水性と耐光堅牢性を有している。さらに、インクはこれと接触するインクジェットプリント装置の部品を腐食せず、そして本質的に無臭で非毒性である。

【0044】

【実施例】各実施例中で使用したポリマーは以下の各方法により作成した：

ポリマー1：BMA//MAA(10//10)ABブロックコポリマー

12リットルのフラスコに機械的スターラー、温度計、N₂通気管、乾燥チューブ排気口、および添加ロートを取り付けた。このフラスコにテトラヒドロフラン(THF)3750gとp-キシレン7.4gを入れた。ついで触媒、テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート(アセトニトリル中の1.0M溶液、3.0ml)を加えた。開始剤、1,1-ビス(トリメチルシロキシ)-2-メチルプロペン291.1g(1.25M)を注入した。材料I〔テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート、アセトニトリル中1.0M溶液、3.0ml〕の添加を開始し150分かけて添加した。材料II〔トリメチルシリルメタクリレート、1976g(12.5M)〕は0.0分で添加を開始し35分かけて添加した。材料IIの添加完了後80分(モノマーの99%以上が反応した)に、材料III(ブチルメタクリレート、1772g(12.5M))の添加を開始し30分かけて添加した。

【0045】400分の時点で、780gの乾燥メタノールを上記の液に添加し、蒸留を開始した。蒸留の最初の段階で、フラスコから55℃以下の沸点を有する物質1300.0gが取り出された。取り出されるべきメトキシトリメチルシラン(BP=54℃)の理論量は1144.0gである。第2段階中も蒸留を続けこの間沸点は76℃に上昇した。蒸留の第2段階中に5100gのi-プロパノールを添加した。全部で8007gの溶剤が取り除かれた。これによりMn 2400で固体分52.1%の、ブチルメタクリレート//メタクリル酸 10//10 ABブロックポリマーが得られた。

【0046】ポリマー2：BMA/MAA(10/10)ランダムコポリマー

3リットルのフラスコに機械的スターラー、温度計、N₂通気管、乾燥チューブ排気口、および添加ロートを取

り付けた。このフラスコにTHF 760gとp-キシレン7.4gを入れた。ついで触媒、テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート（アセトニトリル中の1.0M溶液、1.0ml）を加えた。開始剤、1,1-ビス（トリメチルシロキシ）-2-メチルプロペン58.2g（0.25M）を注入した。材料I〔テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート、アセトニトリル中の1.0M溶液、2.0ml〕の添加を開始し150分かけて添加した。材料II〔トリメチルシリルメタクリレート395.6g（2.5M）とブチルメタクリレート356.3g（2.5M）〕は0.0分で添加を開始し35分かけて添加した。

【0047】300分の時点で、158gの乾燥メタノールを上記の液に添加し蒸留を開始した。蒸留の最初の段階で、フラスコから55℃以下の沸点を有する物質300.0gが取り出された。取り出されるべきメトキシトリメチルシラン（BP=54℃）の理論量は260.0gである。第2段階中も蒸留を続け、沸点は76℃で上昇した。蒸留の第2段階中に716gのi-プロパノールを添加した。全部で1367gの溶剤を取り除いた。これによりMn 2400で固体分57.3%の、ブチルメタクリレート/メタクリル酸10/10ランダムコポリマーが得られた。

【0048】ポリマー3：BMA/MMA/MAA（10/5/10）ABブロックコポリマー

12リットルのフラスコに機械的スターラー、温度計、N₂通気管、乾燥チューブ排気口、および添加ロートを取り付けた。このフラスコにTHF 3027gとp-キシレン6.2gを入れた。ついで触媒、テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート（アセトニトリル中の1.0M溶液、2.5ml）を添加した。開始剤1,1-ビス（トリメチルシロキシ）-2-メチルプロペン234.4g（1.01M）を注入した。材料I〔テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート（アセトニトリル中の1.0M溶液、2.5ml）〕の添加を開始し150分かけて添加をした。材料II〔トリメチルシリルメタクリレート1580g（10.0M）〕は0.0分で添加を開始し30分かけて添加した。材料IIの添加完了後120分（モノマーの99%以上が反応した）に、材料II I〔ブチルメタクリレート1425g（10.0M）とメチルメタクリレート503g（5.0M）〕の添加を開始し30分かけて添加した。

【0049】320分の時点で、650gの乾燥メタノールを上記の液に添加し蒸留を開始した。蒸留の最初の段階で、55℃以下の沸点を有する物質1250.0gがフラスコから取り出された。取り出されるべきメトキシトリメチルシラン（BP=54℃）の理論量は1144.0gである。第2段階中も蒸留を続けこの間沸点は76℃に上昇した。蒸留の第2段階中に1182gのi-プロパノールを添加した。全部で2792gの溶剤が

取り除かれた。これによりMn 2900で固体分50.5%の、ブチルメタクリレート/メチルメタクリレート//メタクリル酸（BMA/MMA/MAA、10/5/10）のABブロックポリマーが得られた。

【0050】ポリマー4：BMA/MMA/MAA（10/5/10）ABブロックコポリマー

3リットルのフラスコに機械的スターラー、温度計、N₂通気管、乾燥チューブ排気口、および添加ロートを取り付けた。このフラスコにTHF 1160gとp-キシレン5.4gを入れた。ついで触媒、テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート（アセトニトリル中の1.0M溶液、2.0ml）を加えた。開始剤1,1-ビス（トリメチルシロキシ）-2-メチルプロペン99.5g（0.43M）を注入する。材料I〔テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート（アセトニトリル中の1.0M溶液、2.0ml）〕の添加を開始し160分かけて添加した。材料II〔トリメチルシリルメタクリレート643.8g（4.1M）とメチルメタクリレート220g（2.2M）〕は0.0分で添加を開始し40分かけて添加した。材料IIの添加完了後150分（モノマーの99%以上が反応した）に、材料III〔ブチルメタクリレート570g（4.01M）〕の添加を開始し30分かけて添加した。

【0051】320分の時点で、288gの乾燥メタノールを上記の液に添加し蒸留を開始する。蒸留を続けこの間沸点は76℃に上昇した。蒸留の第2段階中に全部で707gのi-プロパノールを添加した。全部で962gの溶剤が取り除かれた。これによりMn 2900で固体分45.1%の、ブチルメタクリレート//メチルメタクリレート/メタクリル酸（BMA/MMA/MAA、10/5/10）のABブロックポリマーが得られた。

【0052】実施例1

黒色顔料分散体は、ポリマー1 191.9g；FW-18黒色顔料（Degussa Corp., Allendale, NJ）200.0g；ジエチレングリコール135.0gおよびi-プロパノール450.0gを予備混合することにより調製した。ついで、この予備混合物を2-ロールミル（Model XJF-S2637; Adalet Manufacturing Co., Cleveland, OH）に装填し45分間処理した。一方のロールの温度は150℃に、他方のロールはほぼ10℃低く保持した。これにより、顔料53.1%、ポリマー26.5%（P/B比=2/1）およびジエチレングリコール20.4%を含んだ顔料分散体が得られた。

【0053】ついで、中和剤として水酸化カリウムを使用した水性の顔料濃縮物を、上記のようにして得た顔料分散体37.66gを脱イオン水160.1gと45% KOH 4.62gと共に攪拌して混合することにより調製した。得られた顔料濃縮物は10%の顔料を含み、そしてポリマーからの酸基の80モル%が水酸化カリウムによって中和されている。

【0054】インクは、上記の顔料濃縮物35.0gをジエチレングリコール3.65g; Liponics[®] EG-1 (Lipo Chemicals, Inc., Patterson, NJ) 5.0g; Silwet[®] L-77 (Union Carbide, Danbury, CT) 1.0g; 殺菌剤0.30gおよび脱イオン水56.05gと共に攪拌して混合することにより調製した。これにより、顔料3.5%と水酸化カリウムにより80モル%が中和されているBMA//MAA、10//10ポリマー分散剤とを含んだインクが得られた。

【0055】対照例1

中和されたABブロックポリマーの10%水溶液は、脱イオン水457.01gとポリマー1溶液115.16gとの溶液にKOH 45%液の27.83gを加え、均一な溶液となるまで普通2~3時間混合することにより調製した。

【0056】ついで顔料濃厚分散体は、中和したポリマー溶液100gを脱イオン水80.0gとFW-18黒色顔料20.0gと共に混合することにより調製した。この混合物をミニミル100 (Eiger Machinery Inc., Bensenville, IL) に装填した。ミリングは3500 R 20 PMで1時間行い、ブルックヘーブンBI-90粒子サイズ計で測定して144nmの粒子サイズを有する、P/B比2/1で顔料10%の分散体を得た。

【0057】ついで、顔料3.5%とポリマー分散剤1.75%とを含有するインクは、この顔料濃厚分散体35.0gをLiponics[®] EG-1 5.0g; Silwet[®] L-77 1.0g; 殺菌剤0.3g; ジエチレングリコール5.0gおよび脱イオン水53.7gと共に、攪拌することにより調製した。

【0058】対照例2

顔料濃厚分散体を、マイクロフルイダイザー (Microfluidics Corp., Newton, MA) を9,000~11,000psiの液圧下に5回使用して調製した以外は対照例1を繰り返し、ブルックヘーブンBI-90粒子サイズ計で測定して97nmの粒子サイズを有する顔料10%の濃厚物を得た。

【0059】対照例3

黒色顔料分散体は、ポリマー1 168.0gをFW-18黒色顔料175.0g; ジエチレングリコール100gおよびi-プロパノール600.0gと共に予備混合することにより調製した。次にこの混合物を3-ロールミルに装填した。ロール温度は25℃に保ち、ロール間のギャップは2ミルとした。混合物は3回パス法で処理

した。第1回のパスは各ロール間に0psiの圧力を用いてロールを通過させた。つぎに混合物を各ロール上に戻し50psiの圧力を使用し通過させた。最後に、混合物は3回目のミルにかけ、各ロール間に100psiの圧力で処理した。全処理時間は1時間であった。

【0060】これにより顔料18.2%、ポリマー9.1% (P/B=2/1)、ジエチレングリコール9.1%およびi-プロパノール61.9%を含有する顔料分散体を得られた。中和剤として水酸化カリウムを使用した水性の顔料濃縮物が、上記の顔料分散体100.0gを脱イオン水85.0gと45% KOH 4.9gと共に攪拌することにより得られた。これにより10%の顔料を含み、かつポリマーの酸基の80モル%が水酸化カリウムによって中和されている、水性の顔料濃縮物が得られた。

【0061】インクは、上記顔料濃縮物36.0g; ジエチレングリコール3.9g; Liponics[®] EG-1 5.7g; n-メチルピロリドン0.9gおよび脱イオン水53.5gを合わせて攪拌することにより調製され、顔料3.6%と水酸化カリウムにより80モル%中和されているBMA//MAA 10//10ポリマー分散剤1.8%を含んだインクが得られる。

【0062】実施例2

ポリマー2 174.5g; FW-18黒色顔料200.0g; ジエチレングリコール135.0gおよびi-プロパノール450.0gからなる混合物を2-ロールミルに装填した以外は実施例1を繰り返した。

【0063】試験方法

調製した各インクはペンの中に充填し、通常の熱インクジェットの試験法で試験した。耐久インク (robust ink) はペンの寿命を通じて一定の作動をしなければならない。以下の方法が用いられた:

- 45mlの各インクを低液滴容積のデスクジェットスタイルのペンの中に入れる。
- 普通のプリント条件の下にペンから射出されるインク液滴の初期速度と容積とを測る。
- 2000万粒のインクが各ノズルから発射されるまでペンの射出を継続する。
- インク液滴の速度と容積とを再測定する。

【0064】結果を表1に示す。許容されるインクは速度または容積の低下が15%より小さいものである。

【表1】

例	液 滴 速 度			液 滴 容 積		
	初期	最終	%△	初期	最終	%△
実施例1	12.0	12.0	0%	80.0	80.0	0%
対照例1	12.0	9.0	-25%	75.0	55.0	-26%
対照例2	12.0	9.2	-23%	75.0	70.0	-7%
対照例3	10.3	8.8	-15%	63.0	54.0	-14%

【0065】実施例3

イエローの顔料分散体はポリマー3 197.2 g、サン
 ブライトY-17イエロー顔料 (Sun Chemical Corp.,
 Cincinnati, OH) 200 g、ジエチレングリコール5
 5.0 g、およびi-プロパノール135 gを合わせて
 混合することにより調製した。ついでこの混合物を2-
 ロールミルに装填し25分間処理した。一方のロールの
 温度を120℃とし他方のロールはほぼ10℃低く保持
 した。これにより顔料60%、ポリマー30% (P/B
 =2/1)、そしてジエチレングリコール10%を含ん
 だ顔料分散体を得た。中和剤として水酸化カリウムを使
 用する水性の顔料濃厚物は、上記で得た顔料分散体3
 3.36 gを脱イオン水162.42 gと45% KOH
 4.22 gに混合することにより調製する。これにより
 ブルックヘーブンBI-90粒子サイズ計で測って15
 7nmの粒子サイズを有する顔料10%を含み、かつポリ
 マーの酸基の90モル%が水酸化カリウムによって中和
 されている水性の顔料濃厚物を得た。

【0066】対照例4

ポリマー3 118.81 g、45% KOH 25.84
 gおよび脱イオン水455.35 gを合わせ、均一な溶
 液が得られるまで通常2〜3時間混合して、中和された
 ABブロックポリマーの水性10%溶液を調製した。次
 に顔料濃厚分散体は、この中和したポリマー溶液10
 0.0 gとサンブライトY-17顔料20.0 gおよび脱イ
 オン水80.0 gにより調製した。この混合物を9.0
 00〜11,000psiの液圧下に5回マイクロフルイダ
 イザー (Microfluidics Corp., Newton, MA) に通過さ
 せ、ブルックヘーブンBI-90粒子サイズ計で測って
 395nmの粒子サイズを有する顔料10%の濃厚物を得
 た。

【0067】試験方法

顔料濃厚物を脱イオン水で固体分5%に希釈し100ml
 の勾配つきシリンダー中に入れた。1週後と1月後に分
 散体の状況を観察した。結果を表2に示す。

【表2】

試料	粒子サイズ	沈降状況		
		初期	1週	1ヶ月
実施例3	157nm	なし	なし	なし
対照例4	395nm	なし	++	++

実施例3の試料においては1ヶ月の保存後ですら沈降の
 証拠は無いが、これに反して対照例4の試料は僅か1週
 間後にシリンダーの底に著しい量の顔料の沈降があっ
 た。1ヶ月後には、シリンダーの底の顔料の厚い層に加
 えて、シリンダー頂部の15mlに顔料を含まない透明な
 層が見られた。

【0068】実施例4

黒色の顔料分散体は、ポリマー4 315.0 gをFW-
 200黒色顔料 (Degussa Corp., Allendale, NJ) 15

0.0 g、ジエチレングリコール75.0 gおよびi-プ
 ロパノール75.0 gと混合することにより調製した。
 ついでこの混合物を2-ロールミルに装填し30分間処
 理した。一方のロール温度は148℃に他方のロールは
 ほぼ10℃低く保持した。これにより顔料49%、ポリ
 マー49% (P/B=1/1)、およびジエチレングリ
 コール2%を含んだ顔料分散体を得られた。次に中和剤
 として水酸化カリウムを用いた水性顔料濃厚物は前記顔
 料分散体20.0 g、45% KOH 4.0 gおよび脱イ
 オン水66.0 gを合わせて攪拌することにより調製し
 た。これによりブルックヘーブンBI-90粒子サイズ
 計で測って100nmの粒子サイズを有する顔料10.9
 %を含み、水酸化カリウムにより中和されたポリマー酸
 基90モル%を有する水性顔料濃厚物を得た。

【0069】対照例5

KOHにより90モル%のレベルに中和されたABブロ
 ックポリマーの10%水性溶液は、ポリマー4 133.
 0 g、45% KOH 25.85 gおよび脱イオン水4
 41.15 gを合わせ、均一な溶液となるまで普通2〜
 3時間混合することにより調製した。次に顔料濃厚分散
 体は、この中和したポリマー溶液100.0 g、FW-
 200顔料20.0 gおよび脱イオン水80.0 gにより
 調製した。この混合物をついでミニミル100 (Eiger
 Machinery Inc., Bensenville, IL) に装填した。ミリ
 ングは3500 RPMで1時間行い、ブルックヘーブ
 ンBI-90粒子サイズ計で測って130nmの粒子サイ
 ズを有するP/B比2/1で顔料10%の分散体を得
 た。

【0070】試験方法

2-ロールミルから得られた分散体とメディアミルから
 得られたものとの間の分散安定性の相異を評価するた
 め、両分散体を顔料濃度1%とするため表3に示した各
 種溶剤に添加した。分散安定性は以下の基準を用いて評
 価した：分散したピグメント粒子は均一に分離してお
 り、粒子のブラウン運動が明白である。いくらか凝集化
 したピグメント粒子は分離してはいるが、動いていない
 (ブラウン運動の明白な証拠はない)。凝集化したピグ
 メント粒子は高度に集塊化し、各塊りの間に大きな空間
 がある。

【0071】

【表3】

溶 剤	実施例4	対照例4
水	分散した	分散した
DEG	分散した	分散した
水/TBH	分散した	凝集化した
水/BCB	分散した	凝集化した
水/BCS	分散した	凝集化した

DEG=ジエチレングリコール

水/TBH=80/20 水/トリ
エチレングリコール
モノブチルエーテル

水/BCB=80/20 水/ブチ
ルカルビトール

水/BCS=80/20 水/ブチ
ルセロソルブ

【0072】以上、本発明を詳細に説明したが、本発明はさらに次の実施態様によってこれを要約して示すことができる。

1. (a) 顔料とポリマー分散剤とを2-ロールミリング装置に装填し;
 - (b) 磨砕して顔料とポリマー分散剤との分散体を得;そして
 - (c) この顔料分散体を水性キャリアー媒体中に分散させる
- 工程からなる、改良された特性を有する水性の顔料入りインクジェット用インクの調製方法。
2. 顔料とポリマー分散剤とが工程(a)に先立ってあらかじめ混合される、前項1に記載の方法。
 3. 溶剤または可塑剤が工程(a)で存在する、前項1に記載の方法。
 4. 溶剤が150℃より低い沸点を有する、前項3に記載の方法。
 5. 溶剤が顔料重量の0~10倍の分量で存在する、前項4に記載の方法。

.....
フロントページの続き

(72)発明者 ハリー・ジョゼフ・スピネツリ
アメリカ合衆国デラウェア州19802. ウィ
ルミントン. ビッグロックドライブ4604

【0073】6. 溶剤または可塑剤が150℃より高い沸点を有する、前項3に記載の方法。

7. 溶剤または可塑剤が顔料重量の0~5倍の量で存在する、前項6に記載の方法。

8. 工程(b)が25℃から約250℃までの範囲内の温度で行われる、前項1に記載の方法。

9. 2-ロールミルの両ロールが同じ温度である、前項8に記載の方法。

10. 2-ロールミルの2つのロールが異なる温度のものである、前項8に記載の方法。

【0074】11. 工程(b)が2~120分間で行われる、前項1に記載の方法。

12. 顔料が0.005~1ミクロンの粒子サイズを有する、前項1または2に記載の方法。

13. ポリマー分散剤がホモポリマー、コポリマー、ブロックインターポリマー、分岐ポリマーおよびグラフトポリマーよりなる群から選ばれたものである、前項1に記載の方法。

20 14. ブロックインターポリマーがAB、BABおよびABCブロックインターポリマーよりなる群から選ばれたものである、前項13に記載の方法。

15. 水性キャリアー媒体が水もしくは水と少なくとも1種の水溶性有機溶剤との混合物である、前項1に記載の方法。

【0075】16. 水性キャリアー媒体がインクの全重量を基準に65~99.5%の量で存在する、前項15に記載の方法。

17. 顔料がインクの全重量を基準に30%までの量で存在する、前項1に記載の方法。

30 18. ポリマー分散剤がインクの全重量を基準に0.1~30%の量で存在する、前項1に記載の方法。

19. 前項1の方法により作られた水性の顔料入りインクジェット用インク。

20. 前項14の方法により作られた水性のインクジェット用インク。